

УДК 541.122:538.214

СИНТЕЗ, МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ И МАГНИЕМ

© 2019 г. Д. А. Королев*, Н. В. Чежина, О. В. Глузов

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: d.korolev@spbu.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2019 г.

После доработки 20 марта 2019 г.

Принято к печати 23 марта 2019 г.

Впервые обнаружено сосуществование двух кристаллических модификаций галлата лантана – ромбической и ромбоэдрической – в двух сериях твердых растворов $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ ($[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1$) и $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ ($[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 2:1$), $x = 0.01-0.10$. Методом Ритвельда уточнены параметры элементарной ячейки в обеих сериях твердых растворов. Измерена магнитная восприимчивость, данные которой позволяют указывать на наличие кластеров из атомов никеля(III) с сильными антиферромагнитными взаимодействиями. Измерения проводимости твердых растворов указывают на большие величины проводимости для системы с соотношением $[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1$.

Ключевые слова: электронно-ионные проводники, перовскит, ромбическая и ромбоэдрическая модификации, магнитные свойства, проводимость

DOI: 10.1134/S0044460X19060087

В настоящее время в связи с бурным развитием современных технологий, с одной стороны, растет потребность в электроэнергии, а с другой, – возрастает и озабоченность сегодняшней экологической ситуацией. Поэтому поиск новых, более экологически чистых источников энергии является актуальным научным направлением. Наиболее перспективный способ решения данной проблемы видится в использовании твердооксидных топливных элементов (SOFC – solid oxides fuel cells). К их преимуществам по сравнению с другими преобразователями энергии относятся высокая эффективность, надежность, бесшумная работа и практическое отсутствие вредных выбросов в окружающую среду. Развитие этого направления требует создания новых материалов, обладающих не только электронной, но и ионной проводимостью.

В 1994 году впервые была обнаружена ионная проводимость в галлате лантана, легированном двухвалентными катионами [1]. Это открыло новую страницу в работах по получению твердооксидных топливных элементов, поскольку галлат лантана, допированный одновременно стронцием в

подрешетке лантана и магнием в подрешетке галлия, обладал существенно большей ионной проводимостью, чем широко применявшийся ранее диоксид циркония, легированный иттрием. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, связанные с поиском новых составов керамики для оптимизации свойств катодов и электролитов, однако такой поиск носит эмпирический характер. Введение переходных элементов в подрешетку галлия существенно стабилизировало структуру перовскита, но при этом появлялась дополнительная электронная проводимость. Использование хрома и кобальта в качестве легирующих добавок не приводило к значительному увеличению проводимости за счет электронной составляющей, что позволяет использовать их для получения электролитов для SOFC. Другая ситуация наблюдается при легировании галлата лантана диамагнитными элементами (Sr и/или Mg) и никелем.

В ряде работ [2–8] установлено, что легированный Ni галлат лантана обладает высокими величинами проводимости. Как правило, исследовались концентрированные по количеству легиру-

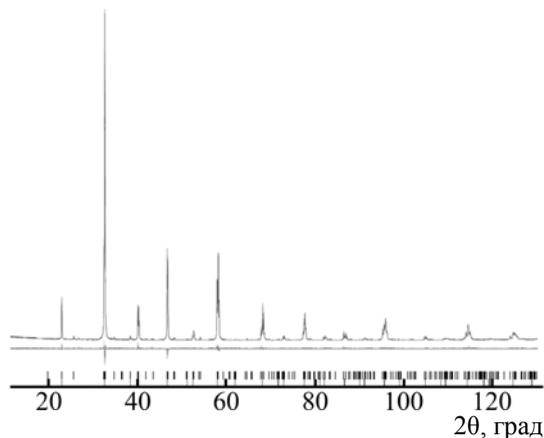


Рис. 1. Результаты анализа по Ритвельду дифрактограммы, зарегистрированной при комнатной температуре в области $2\theta = 10\text{--}130^\circ$ для $\text{LaGa}_{1-1.2x}\text{Ni}_x\text{Mg}_{0.2y}\text{O}_3$, $x(\text{Ni}) = 0.0845$, $y(\text{Mg}) = 0.0197$ в рамках модели сосуществования двух кристаллических фаз с симметрией $Pbnm$ и $R-3c$ ($R_p = 5.03\%$, $R_{wp} = 6.40\%$, $\text{GOF} = 1.43$, $R\text{-Bragg} = 3.13$).

ющих добавок растворы. Легированные Co и Ni растворы имеют ромбоэдрическую симметрию структуры, а Cr, Mn, и Fe – ромбическую [9]. В ряде работ обсуждаются возможные валентные состояния никеля в галлате, легированном никелем и магнием, предполагается окисление никеля до Ni(IV) [10] или даже частичного восстановления до Ni(II) [11]. Однако все эти заключения делаются на исследованиях магнитно-концентрированных систем, где обменные взаимодействия дальнего порядка маскируют истинное валентное состояние атомов никеля.

Для объяснения достаточно высоких величин электронной составляющей проводимости в галлатах, допированных никелем, в работе [12] проведен расчет зонной структуры модельной системы $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$. Для трехвалентного никеля положение примесных уровней приходится по центру запрещенной зоны LaGaO_3 . Нет единства взглядов и на структурные особенности галлата лантана, допированного магнием и диамагнитным двухвалентным элементом. При изучении системы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) установлено, что при $x = 0$ структура ромбическая, в других случаях – ромбоэдрическая [13]. Валентное состояние никеля определяли по данным спектров ЭПР, и, по мнению авторов, в этом случае существует только трехвалентный никель, а часть никеля находится в разных спиновых состояниях, а также в виде обменно-связанных агрегатов.

Поскольку в более ранних работах [14, 15] было подробно исследованы состояние никеля и

обменные взаимодействия в галлате лантана, допированном стронцием, а в системах, допированных магнием и кобальтом [16], обнаружены две структурные модификации перовскита, необходимо было исследовать галлат лантана, допированный магнием и никелем в разных соотношениях ($[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1, 2:1$), и выяснить, как изменяются химическое строение и проводимость в зависимости от легирования диамагнитными элементами в разных подрешетках систем, включающих никель.

Рентгенографическое исследование. Порошки, синтезированные при 1723 К, были идентифицированы как однофазные со структурой ромбического LaGaO_3 ($Pbnm$) и ромбоэдрического LaGaO_3 ($R-3c$), по данным уточнения по Ритвельду (рис. 1). Как можно видеть из рис. 1, наблюдается линия K_β в области $2\theta \sim 29^\circ$. Она появляется из-за особенностей эксперимента при использовании Ni-фильтра, плечо на наиболее интенсивной линии при $2\theta \sim 32^\circ$ представляет собой край линии поглощения никелевого фильтра. Линии K_β были автоматически учтены при обработке рентгенограмм в программном пакете TOPAS. Мы впервые наблюдали сосуществование двух фаз LaGaO_3 с различной симметрией, когда исследовали схожие системы, включающие кобальт – $\text{LaCo}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaCo}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01\text{--}0.10$) [16]. Однако для систем $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01\text{--}0.10$) изменение количества ромбоэдрической фазы при увеличении концентрации легирующих добавок имеет иную тенденцию. Если для легированных кобальтом систем массовая доля ромбоэдрической фазы монотонно увеличивалась при увеличении концентрации допантов, то для обеих Ni-систем, допированных Ni, массовая доля ромбоэдрической фазы резко увеличивается в области концентраций $x < 0.01$ и дальше не изменяется вплоть до $x \sim 0.10$, не превышая 20%. Если сравнивать допированные никелем системы между собой, то количество ромбоэдрической фазы незначительно (на $\sim 3\%$) больше для системы $[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1$ по сравнению с системой $[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 2:1$. Аналогичная тенденция наблюдалась и для систем, допированных Co, но разница в количестве ромбоэдрической фазы для систем с отношениями $[\text{Co}]:[\text{Mg}] = 5:1$ и $2:1$ составляла десятки процентов [14]. Для легированных Ni систем количество фазы ромбоэдрической симметрии начинает резко возрастать только при концентрации легирующих добавок > 0.12 .

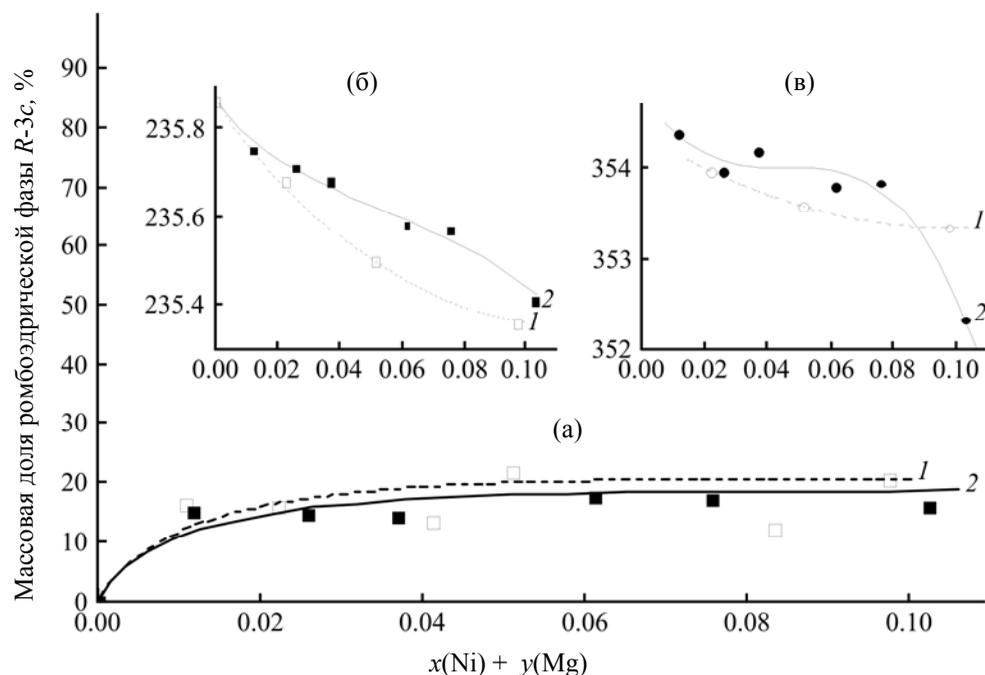


Рис. 2. Зависимость массовой доли ромбоэдрической фазы (*R-3c*) от доли легирующего элемента для обеих систем (а) и изменения объема элементарной ячейки ромбической (б) и ромбоэдрической (в) фаз. 1 – [Ni]:[Mg] = 5:1, 2 – [Ni]:[Mg] = 2:1.

Объемы элементарных ячеек для различных систем и различных кристаллических фаз изменяются по-разному (рис. 2б, в). Величины параметров элементарной ячейки ромбической фазы близки для систем [Ni]:[Mg] = 5:1 и 2:1 и с увеличением концентрации лигандов уменьшаются (см. таблицу).

Магнитные измерения. Прежде всего, надо отметить, что для легированных никелем систем не наблюдается зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля, как это мы зафиксировали для систем аналогичного состава, легированных кобальтом [14].

Параметры элементарной ячейки для фаз различной симметрии

<i>x</i> , мол. доля	Параметры элементарной ячейки, Å				
	ромбическая фаза			ромбоэдрическая фаза	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
	[Ni]:[Mg] = 5:1				
0.0000	5.5237(2)	5.4925(3)	7.7742(3)		
0.0222	5.5231(2)	5.4902(2)	7.7722(2)	5.5124(13)	13.451(2)
0.0511	5.5225(1)	5.4878(11)	7.7706(1)	5.5139(10)	13.429(3)
0.0976	5.5224(2)	5.4858(10)	7.7688(3)	5.4971(11)	13.502(2)
	[Ni]:[Mg] = 2:1				
0.0118	5.5234(3)	5.4912(3)	7.7728(4)	5.5127(12)	13.465(5)
0.0258	5.5233(6)	5.4905(3)	7.7725(4)	5.5118(11)	13.453(2)
0.0370	5.5233(2)	5.4901(2)	7.7721(2)	5.5180(12)	13.431(4)
0.0614	5.5234(3)	5.4886(3)	7.7709(3)	5.4978(10)	13.516(7)
0.0758	5.5233(5)	5.4885(4)	7.7708(1)	5.5131(11)	13.443(5)
0.1026	5.5229(2)	5.4866(5)	7.7688(3)	5.5245(9)	13.331(3)

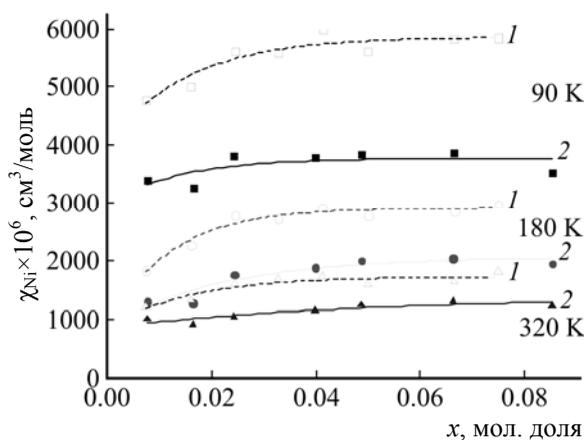


Рис. 3. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости для исследуемых систем при разных температурах. 1 – [Ni]:[Mg] = 5:1, 2 – [Ni]:[Mg] = 2:1.

Для систем с соотношениями [Ni]:[Sr] = 2:1, [Ni]:[Mg] = 5:1, 2:1 восприимчивость монотонно возрастает в области малых концентраций никеля ($x < 0.025$) и в более концентрированной области практически не изменяется. Как было показано ранее, для системы [Ni]:[Sr] = 5:1 при бесконечном разбавлении, величины эффективного магнитного момента описывались как суперпозиция магнитных моментов низкоспинового никеля(III) и никеля(III) в состоянии спинового равновесия [15]. Исходя из представлений о взаимном влиянии атомов друг на друга в системах [Ni]:[Mg] = 5:1 и 2:1, мы можем ожидать смещения спинового равновесия $\text{Ni(III)HS} \leftrightarrow \text{Ni(III)LS}$ и образования большего количества низкоспинового никеля(III). Для легированных магнием систем такая тенденция характерна из-за особенностей положения атомов магния в структуре галлата лантана и из-за более выраженных поляризационных эффектов в противоположность допированным стронцием аналогам [16, 17].

Характер изотерм парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости при изменении концентрации легирующей добавки схож с характером изменения массовой доли ромбоэдрической фазы (рис. 3). Это позволяет выдвинуть гипотезу, состоящую в том, что атомы никеля (как парамагнитного компонента) в исследуемых системах преимущественно локализируются в фазе ромбоэдрической симметрии. Магний же, судя по

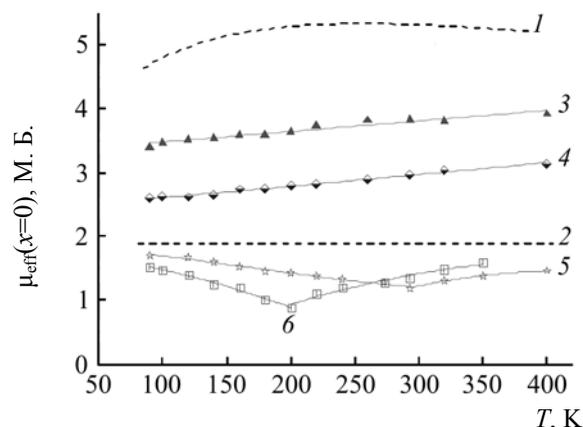


Рис. 4. Зависимости эффективных магнитных моментов при бесконечном разбавлении исследуемых твердых растворов, для галлата лантана, допированного никелем или никелем и стронцием [15], а также теоретические зависимости μ_{eff} для Ni(III) в различных спиновых состояниях [18]. 1 – $\mu_{\text{eff}}[{}^4\text{T}_{1g}\text{Ni}^{3+}(\text{HS})]$, 2 – $\mu_{\text{eff}}[\text{Ni}^{3+}(\text{LS})] = 1.83$ М. Б., 3 – Ni, 4 – [Ni]:[Sr] = 5:1, 5 – [Ni]:[Mg] = 5:1, 6 – [Ni]:[Mg] = 2:1.

всему, распределяется и в ромбической и в ромбоэдрической фазах.

Экстраполяция величин эффективного магнитного момента на бесконечное разбавление ($x \rightarrow 0$) дает значения много меньше чисто спиновой величины даже для Ni(III)LS, $\mu_{\text{eff}} = 1.83$ М. Б. Это, по-видимому, связано с формированием внутри структуры кластеров из атомов Ni(III)LS с сильным антиферромагнитным обменом (обменный параметр $J \ll 0$) [18], что и занижает величины эффективного магнитного момента (рис. 4). Обращает на себя внимание также немонотонный характер температурных зависимостей эффективного магнитного момента при бесконечном разбавлении (рис. 4), – для системы [Ni]:[Mg] = 5:1 имеется точка минимума при ~ 300 К, для системы [Ni]:[Mg] = 2:1 – при ~ 200 К, что может быть связано со структурными переходами, расширением элементарной ячейки и, как следствие, с изменением длин связей, углов обмена в кластерах из атомов никеля(III) и с изменением величин магнитного момента.

Попытка представить величины магнитного момента при бесконечном разбавлении как суперпозицию моментов атомов никеля(II, III, IV) и возможных кластеров Ni(III)LS–Ni(II) не дает идеального согласия с экспериментальными данными. Нет согласия теории с экспериментом во всех случаях при рассмотрении двухъядерных и трехъядерных обменных кластеров из атомов

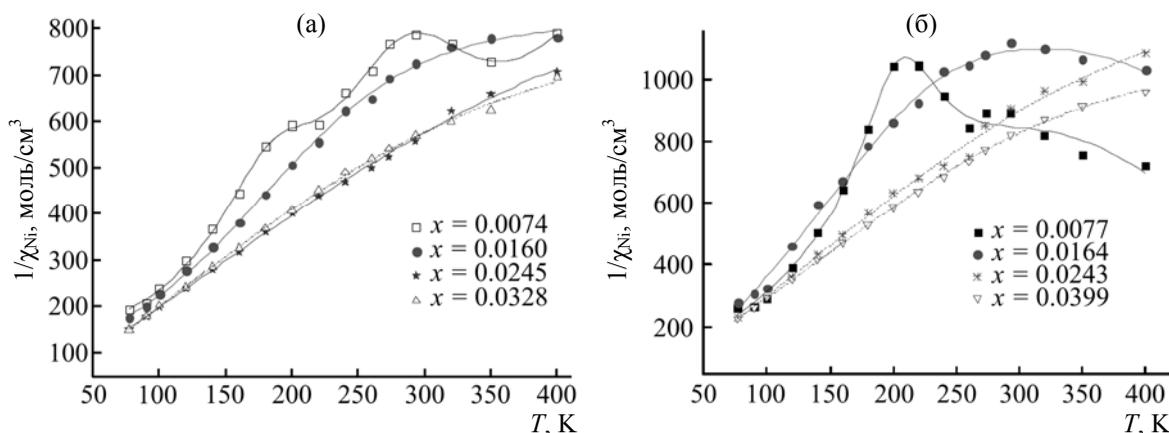


Рис. 5. Температурные зависимости $1/\chi_{Ni}$ для системы $LaNi_xMg_{0.2x}Ga_{1-1.2x}O_3$ (а) и $LaNi_xMg_{0.5x}Ga_{1-1.5x}O_3$ (б).

никеля любой валентности. Отсюда мы только еще раз убеждаемся, что в данном случае для обеих рассматриваемых нами систем имеет место сильное кластерообразование, которое невозможно описать в рамках классической теории обменного взаимодействия Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека.

Судя по абсолютным величинам магнитного момента (рис. 4), во всех случаях антиферромагнитная компонента обмена превосходит ферромагнитную, вследствие чего мы наблюдаем резкое уменьшение величин μ_{eff} . Это объясняется тем, что никель(III) имеет в любом спиновом состоянии электроны в группе e_g -орбиталей. Именно благодаря d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталям осуществляется прямое перекрытие с p -орбиталями атомов кислорода в структуре $LaGaO_3$ и возникает сильное антиферромагнитное взаимодействие между атомами никеля через атом кислорода $Ni(III)-O-Ni(III)$.

Таким образом, можно полагать, что при бесконечном разбавлении для легированных Ni систем, в которых значения эффективного магнитного момента много меньше 1.83 М. Б., и характер зависимости нетипичный, существуют высоко-нуклеарные кластеры с конкурирующими антиферро- и ферромагнитными типами взаимодействия, но преобладающей оказывается антиферромагнитная компонента, существенно занижающая абсолютные величины магнитного момента. По этой причине, по-видимому, столь нетипичны температурные зависимости обратной восприимчивости от температуры именно для разбавленных растворов (рис. 5), причем особенности магнитного поведения проявляются именно при

очень низких концентрациях никеля для обеих систем.

Измерения электропроводности. Спектры импеданса обсчитывали с применением эквивалентной электрической схемы, включающей последовательно соединенные параллельные друг другу элементы сопротивления и емкости объемной составляющей зерен керамики R_b и C_b и межзеренных границ R_{gb} и C_{gb} . Теоретический расчет находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. На основании спектров импеданса получены зависимости логарифма объемной составляющей проводимости от обратной температуры (рис. 6). Для обеих систем для разбавленных растворов наблюдается излом на зависимости, для концентрированных растворов по никелю и магнию излома нет. Это, по-видимому, не связано со структурным фазовым переходом ромбическая–ромбоэдрическая сингония для галлата лантана при нагревании (для чистого галлата лантана этот переход наблюдается около 250°C [19]), а связано с формированием кластеров из кислородных вакансий. Эта идея уже высказывалась в других работах [20]. Повышение температуры приводит к разупорядочению этих кластеров и к изменению механизма переноса заряда в исследуемых системах, отсюда и возникновение излома, каждой ветвям которого соответствует свое значение энергии активации. Всюду при высоких температурах, где наблюдается излом, величины энергии активации близки к таковым для кислород-ионной проводимости. На зависимостях объемной проводимости от концентрации твердых растворах наблюдается достаточно резкий рост при

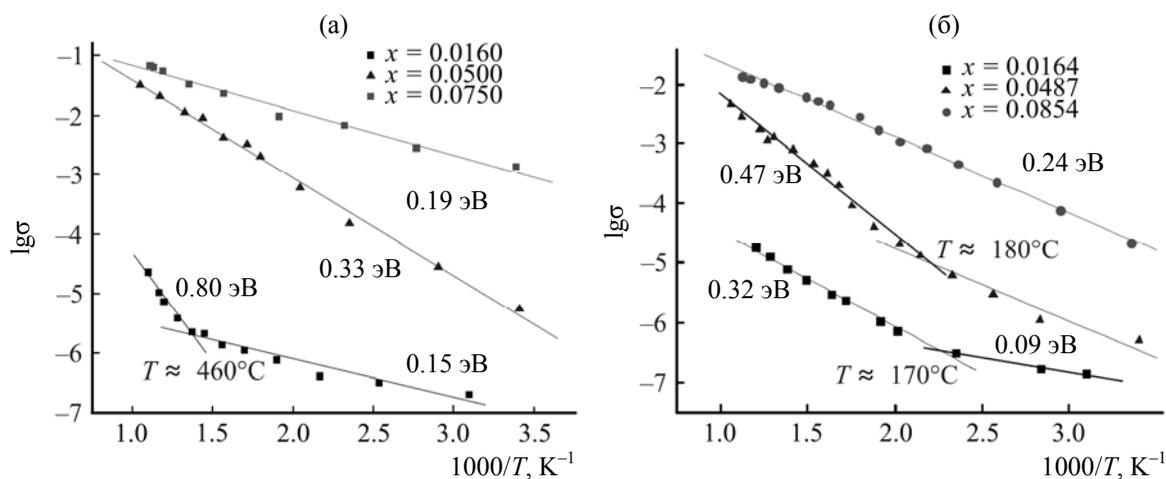


Рис. 6. Зависимости логарифма объемной проводимости от обратной температуры для систем $[Ni]:[Mg] = 5:1$ (а) и $[Ni]:[Mg] = 2:1$ (б).

относительно малых концентрациях никеля именно для систем с мольным соотношением Ni–диамагнитный допант (Sr, Mg), равным 5:1, при этом проводимость систем, включающих стронций, выше чем у аналогичных систем с магнием (рис. 7). Увеличение доли диамагнитного элемента по отношению к никелю гасит проводимость, что еще раз указывает на то, что образование очень крупных агрегатов блокирует вакансии за счет кулоновского взаимодействия, и соотношение d -элемент–(Sr, Mg) следует выбирать в области 5:1 для оптимизации характеристик SOFC.

В ходе проделанной работы методом Ритвельда определено сосуществование двух кристаллических фаз различной симметрии для исследуемого концентрационного диапазона, как это было

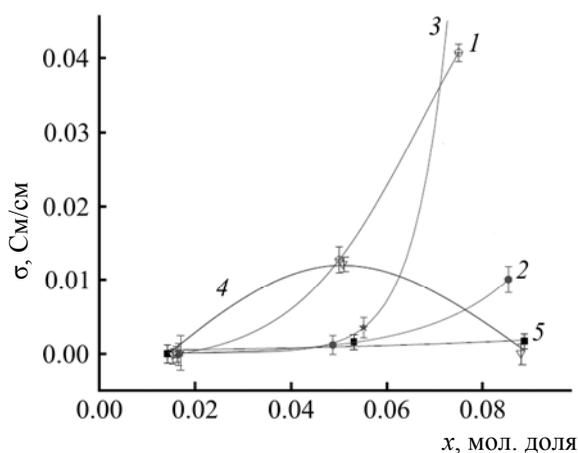


Рис. 7. Зависимость объемной компоненты проводимости от концентрации допантов для различных систем, включающих никель. 1 – $[Ni]:[Mg] = 5:1$, 2 – $[Ni]:[Mg] = 2:1$, 3 – $[Ni]:[Sr] = 5:1$, 4 – $[Ni]:[Sr] = 2:1$, 5 – $[Ni]:[Sr]:[Mg] = 5:1:1$.

выявлено ранее для аналогичных по составу включающих Co систем. Формирование и сохранение стабильной высокотемпературной ромбоэдрической фазы – общее свойство для систем, легированных Co и Ni, при обычной температуре в отличие от нелегированного галлата лантана. Характер изменения количеств фаз различной симметрии для систем, допированных Co и Ni, различен. Предел изоморфной смесимости для системы $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ ($[Ni]:[Mg] = 5:1$) – $x \sim 0.20$, а для системы $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ – $x \sim 0.16$; выше этих концентраций появляются фазы $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$. Магнитными методами установлено образование высококонструктивных кластеров из атомов никеля, включающих в себя атомы магния и кислородные вакансии, причем обмен между атомами никеля сильно антиферромагнитный, что определяется электронным строением атомов никеля. Величины проводимости для систем, допированных Mg, много меньше, чем, например, для допированных Sr ($[Ni]:[Sr] = 5:1$) и системы $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, что указывает на существенно большую кластеризацию атомов никеля при допировании галлата лантана в подрешетке галлия двухвалентным магнием. Высоконструктивные кластеры могут блокировать кулоновским полем вакансии в кислородной подрешетке и тем самым приводить к уменьшению величин общей проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01-0.10$) получены керамическим методом. В качестве исходных

веществ использовали La_2O_3 , MgO , Ga_2O_3 (ОСЧ) и NiO (ЧДА).

Химический анализ концентрации никеля и магния проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре SPECTRO CIROS с индуктивно связанной плазмой. Ошибка анализа не превышала 4% от индекса x в формуле твердого раствора. Заданное соотношение $[\text{Ni}]:[\text{Mg}]$ сохраняется в результате синтеза. Дифрактограммы поликристаллических образцов регистрировали на воздухе при 25°C с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser (CuK_α -излучение). Порошковые дифрактограммы регистрировали в области 2θ от 10 до 130° с шагом 0.01° и временем счета 1 с на один шаг, скорость вращения образца 30 об/мин. Индексирование дифрактограмм проводили с использованием Powder Diffraction File database (PDF-2, 2011). Количественный анализ проводили по методу Ритвельда, используя программный пакет TOPAS и структурные данные для каждой фазы, согласно базе данных ICSD (ICSD 2012). Магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея в температурном интервале 77 – 400 К. Точность относительных измерений $\chi_{\text{уд}}$ 2%. Диамагнитные поправки для вычисления парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости вводили с учетом восприимчивости диамагнитной матрицы LaGaO_3 , измеренной в том же температурном интервале. Спектры импеданса измеряли на приборе Autolab PGSTAT302N в температурном интервале 298 – 1000 К и диапазоне частот 1 МГц– 100 Гц при атмосферном давлении. В качестве электродов использовали платину.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 3801. doi 10.1021/ja00088a016
2. *Kharton V.V., Viskup A.P., Yaremchenko A.A., Baker R.T., Gharbage B., Mather G.C., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Marques F.M.B.* // Solid State Ionics. 2000. Vol. 132. P. 119. doi 10.1016/S0167-2738(00)00696-2
3. *Ishihara T., Yamada T., Arikawa H., Nishiguchi H., Takita Y.* // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 631. doi 10.1016/S0167-2738(00)00424-0
4. *Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Lapchuk N.M., Tikhonovich V.N.* // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 142. N 2. P. 325. doi 10.1006/jssc.1998.8041
5. *Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N., Shestakov D.I., Chukharev V.F., Kovalevsky A.V., Shaula A.L., Patrakeeve M.V., Frade J.R., Marques F.M.B.* // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 549. doi 10.1016/j.ssi.2005.12.003
6. *Ishihara T., Ishikawa S., Hosoi K., Nishiguchi H., Takita Y.* // Solid State Ionics 2004. Vol. 175. P. 319. doi 10.1016/j.ssi.2004.03.036
7. *Yaremchenko A.A., Shaula A.L., Logvinovich D.I., Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Naumovich E.N., Frade J.R., Marques F.M.B.* // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 82. N 3. P. 684. doi 10.1016/S0254-0584(03)00329-8
8. *Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Mather G.C., Naumovich E.N., Marques F.M.B.* // J. Electroceram. 2001. Vol. 7. N 1. P. 57. doi 10.1023/A:101227128551
9. *Vyshatko N.P., Kharton V.V., Shaula A.L.* // Mat. Res. Bull. 2003. Vol. 38. N 2. P. 185. doi 10.1016/S0025-5408(02)01050-4
10. *Naumovich E.N., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Patrakeeve M.V., Kellerman D.G., Logvinovich D.I., Kozhevnikov V.L.* // Phys. Rev. (B). 2006. Vol. 74. P. 064105. doi 10.1103/PhysRevB.74.064105
11. *Long N.J., Lecarpentier F., Tuller H.L.* // J. Electroceram. 1999. Vol. 3:4 P. 399. doi 10.1023/A:1009974116458
12. *Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А., Банников В.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 11. С. 2032; *Chezhina N.V., Bodritskaya E.V., Zhuk N.A., Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // Phys. Solid State. 2008. Vol. 50. N 11. P. 2121. doi 10.1134/S106378340811019X
13. *Colomer M.T., Kilner J.A.* // Solid State Ionics. 2010. Vol. 182. P. 76 doi.10.1016/j.ssi.2010.10.026
14. *Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С.899; *Chezhina N.V., Bodritskaya E.V., Zhuk N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78 N 6. P. 1127. doi 10.1134/S1070363208060042
15. *Королев Д.А., Чежина Н.В., Лыткина Ж.А.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 360. *Korolev D.A., Chezhina N.V., Lytkina Zh.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 3. P. 354. doi 10.1134/S1070363212030024
16. *Korolev D.A., Chezhina N.V., Lopatin S.I.* // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 624. P. 53. doi 10.1016/j.jallcom.2014.11.086

17. Чежина Н.В., Королев Д.А. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 353; *Chezhina N.V., Korolev D.A. // Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 3 P. 347. doi 10.1134/S1070363212030012
18. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
19. Slater P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T., Takita Y. // *Solid State Ionics.* 1998. Vol. 107. P. 319. doi 10.1016/S0167-2738(98)00006-X
20. Huang K., Ticky R.S., Goodenough J.B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998 Vol. 81. N 10. P. 2565. doi 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02662.x

Synthesis, Interatomic Interactions, Structure, and Conductivity of Lanthanum Gallate Doped by Nickel and Magnesium

D. A. Korolev*, N. V. Chezhina, and O. V. Glumov

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: d.korolev@spbu.ru*

Received March 20, 2019; revised March 20, 2019; accepted March 23, 2019

The coexistence of two crystal modifications of lanthanum gallate – orthorhombic and rhombohedral – was revealed for the first time in two series of solutions $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ ($[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1$) and $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{0.5x}\text{Ga}_{1-1.5x}\text{O}_{3-\delta}$ ($[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 2:1$), $x = 0.01-0.10$. The Rietveld method refined the unit cell parameters in both series of solid solutions. The magnetic susceptibility was measured, the data of which make it possible to indicate the presence of nickel(III) atoms clusters with strong antiferromagnetic interactions. The conductivity measurements of solid solutions indicate large conductivity values for the system with a ratio of $[\text{Ni}]:[\text{Mg}] = 5:1$.

Keywords: electron-ionic conductors, perovskite, orthorhombic and rhombohedral modifications, magnetic properties, conductivity